

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1980

УДК 541.64:533.15

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ХЛОРИРОВАННОГО
ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

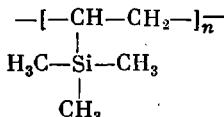
*Ямпольский Ю. П., Кренцель Л. Б., Азизов А. А.,
Дургараьян С. Г., Литманович А. Д.*

Хлорированием поливинилтритиметилсилана (ПВТМС) под действием молекулярного хлора в растворе CCl_4 , инициированным видимым светом, получены образцы хлорированного ПВТМС с содержанием хлора $n=4,5, 18$ и 78 атомов Cl на 100 атомов Si. Определены коэффициенты проницаемости P , диффузии D и растворимости σ ряда газов ($\text{O}_2, \text{N}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{SO}_2, \text{CH}_3\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) при различных степенях хлорирования. Скорость снижения D с увеличением степени хлорирования не зависит от природы пенетранта. Для постоянных газов P уменьшается в 4 раза при $n=78$, тогда как для $\text{SO}_2, \text{CH}_3\text{Cl}$ и $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ P значительно слабее зависит от n , что связано с влиянием степени хлорирования ПВТМС на коэффициенты растворимости полярных соединений.

Поливинилтритиметилсилан (ПВТМС) успешно используется для разделения газовых смесей [1]. Одним из возможных способов регулирования газопроницаемости мембран на основе ПВТМС представляется химическая модификация ПВТМС путем полимераналогичных превращений. В связи с этим были изучены возможность получения растворимых образцов хлорированного ПВТМС с различным содержанием хлора и газопроницаемость приготовленных из них мембран. Предварительные опыты показали, что хлорирование при повышенных температурах или при инициировании УФ-облучением дает спицкий (нерасторимый) полимер темно-коричневого цвета, что, по-видимому, связано с β -элиминированием. Растворимые полимеры, содержащие до 200 атомов Cl на 100 атомов Si, получали по следующей методике.

ПВТМС (ММ $6 \cdot 10^5$) в CCl_4 смешивали с CCl_4 , содержащим рассчитанное количество растворенного хлора. Был использован предварительно перегнанный и продутый азотом CCl_4 . Концентрацию хлора определяли иодометрически. Концентрация полимера в растворе составляла $1-1,5$ вес.%. Хлорирование инициировали освещением лампой накаливания и вели при $20-22^\circ\text{C}$ в замкнутой системе до полного израсходования хлора при перемещивании магнитной мешалкой. Продукт реакции очищали переосаждением в метанол и сушили в вакууме при 50° .

В звене полимерной цепи ПВТМС



имеются три типа C—H-связей, причем вероятность атаки хлором каждого из этих типов связей неизвестна. Прежде чем перейти к изложению и обсуждению результатов, уместно сделать следующее замечание. Исследование детального строения хлорированного ПВТМС (т. е. по меньшей мере количественного соотношения групп $-\text{CH}_2\text{Cl}, -\text{CHCl}_2, >\text{CHCl}$ и $>\text{CCl}$) представляет самостоятельную и достаточно сложную задачу. Поэтому в настоящей работе изменение свойств переноса исследованных мембран сопоставляется лишь с изменением общего содержания хлора в полимере. Последнее определяли при помощи метода Шенигера и характеризовали числом n атомов Cl на 100 атомов Si.

Таблица 1

Коэффициенты газопроницаемости, диффузии и растворимости *

Газ	<i>n</i> Cl/100Si											
	0			4,5			18			78		
	<i>P</i> · 10 ⁹	<i>D</i> · 10 ⁷	<i>σ</i> · 10 ²	<i>P</i> · 10 ⁹	<i>D</i> · 10 ⁷	<i>σ</i> · 10 ²	<i>P</i> · 10 ⁹	<i>D</i> · 10 ⁷	<i>σ</i> · 10 ²	<i>P</i> · 10 ⁹	<i>D</i> · 10 ⁷	<i>σ</i> · 10 ²
N ₂	0,82	2,6	0,32	0,81	2,4	0,33	0,58	1,75	0,33	0,20	1,4	0,15
O ₂	3,8	5,5	0,69	4,0	5,1	0,79	3,0	4,1	0,73	0,94	3,1	0,29
CH ₄	1,4	1,3	1,1	1,1	1,1	1,0	1,2	0,8	1,5	0,27	0,6	0,45
He	14,6	—	—	14,9	—	—	12,1	—	—	3,9	—	—
CO ₂	16,7	3,2	5,2	14,3	3,5	4,1	—	—	—	3,5	1,5	2,3
SO ₂	7,3	0,40	18,2	8,2	0,38	20,5	4,1	0,33	12,5	3,3	0,2	16,7
C ₂ H ₂	2,9	0,78	3,1	—	—	—	2,4	0,57	4,2	1,25	0,45	2,8
C ₂ H ₄	1,2	0,27	4,5	—	—	—	1,0	0,21	4,8	0,45	0,16	2,8
CH ₃ Cl	8,1	0,16	0,50	8,8	0,16	0,55	7,6	0,09	0,85	4,5	0,10	0,45
C ₂ H ₃ Cl	3,5	—	—	4,0	—	—	3,4	—	—	3,5	—	—

* Размерность *P* — см³ · см/см² · сек (топ), *D* — см²/сек, *σ* — см³/см³ (топ).

Таблица 2

Расчетная и экспериментальная плотность хлорированного ПВТМС

<i>n</i>	V _{гр} , см ³ /моль	ρ _{гр} , г/см ³	ρ _θ * · 27см ³		ρ _θ /ρ _{гр} *	
			A	B	A	B
0	106,9	0,935	0,898	0,88	0,960	0,94
/ 4,5	107,4	0,946	0,899	0,83	0,950	0,88
18	109,1	0,974	0,915	0,85	0,939	0,87
78	116,6	1,090	1,020	1,04	0,930	0,95

* А — данные измерений в градиентных колонках; Б — «геометрическая» плотность.

Определение характеристической вязкости (в растворе циклогексана при 25°) образцов с различной степенью хлорирования показало, что с увеличением *n* вязкость снижается.

<i>n</i>	0	4,5	18	78
[η], дл/г	1,4	1,3	1,1	0,6

Следует отметить, что содержание сравнительно низкомолекулярных компонентов с *M* < 1,5 · 10⁴ пренебрежимо мало даже в образцах с наибольшей степенью хлорирования *n* = 78 (данные ГПХ). Таким образом, хотя при хлорировании и может иметь место разрыв основной цепи, хлорированный ПВТМС остается достаточно высокомолекулярным.

Газопроницаемость была исследована для образцов со степенью хлорирования *n* = 0; 4,5; 18 и 78. При *n* = 100–200 материал становился хрупким и мембрану изготовить не удавалось. Пленки отливали из 5%-ных растворов в CCl₄, растворитель удаляли сушкой пленок в вакууме сначала при комнатной температуре, а затем при 50° до постоянного веса. Толщина пленок варьировалась в пределах 100–200 мкм.

Определение коэффициентов проницаемости *P* проводили масс-спектрометрическим методом по методике, описанной в работе [2]. Коэффициенты диффузии определяли по времени запаздывания [3], а коэффициенты растворимости *σ* — по формуле *σ* = *P*/*D*. Измерения проводили при температуре 22,5° и давлении 100–500 тор.

В табл. 1 приведены значения *P*, *D* и *σ* различных пенетрантов в исходном ПВТМС и образцах хлорированного ПВТМС с различным содержанием хлора. В качестве пенетрантов были изучены постоянные газы (He, O₂, N₂), углеводороды (CH₄, C₂H₂, C₂H₄), полярные (SO₂) и хлорсодержащие (CH₃Cl, C₂H₃Cl) соединения. Тенденцию изменения *P* и *D* с увеличением степени хлорирования иллюстрирует рис. 1 и 2, где показано из-

менение с n отношений D/D_0 и P/P_0 , где D_0 и P_0 – коэффициенты диффузии и проницаемости для данного пенетранта в исходном ПВТМС. Как видно из рис. 1, по мере увеличения степени хлорирования ПВТМС коэффициенты диффузии монотонно уменьшаются и при содержании хлора $n=78$ величины D/D_0 для всех пенетрантов, несмотря на существенные различия в их природе, попадают в узкий интервал (0,45–0,60), что может свидетельствовать об отсутствии специфических взаимодействий полимер – пенетрант в изученных системах.

Снижение D и P не может быть связано с изменением значения M и ММР в результате хлорирования. Действительно, для полимеров с ММ

Рис. 1. Зависимость D/D_0 от n : 1 – CH_3Cl ; 2 – O_2 ; 3 – N_2 ; 4 – SO_2 ; 5 – CH_4

Рис. 2. Зависимость P/P_0 от n : 1 – $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$; 2 – CH_3Cl ; 3 – SO_2 ; 4 – C_2H_4 ; 5 – He ; 6 – N_2 ; 7 – CH_4

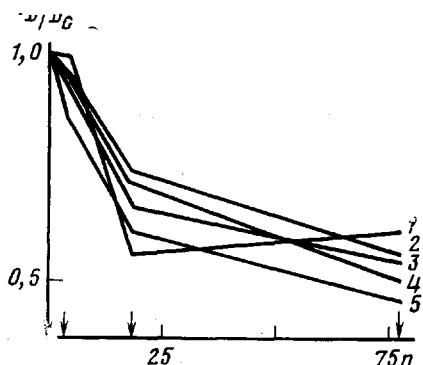


Рис. 1

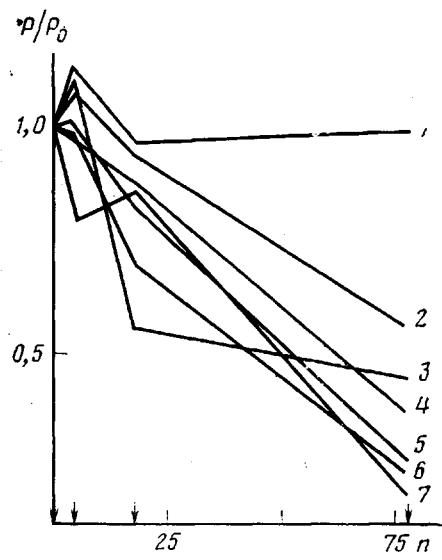


Рис. 2

порядка 10^4 и выше коэффициент диффузии не зависит от ММ и медленно снижается лишь в области $M < 10^4$ [3]. Накопление низкомолекулярных продуктов деструкции ПВТМС, образующихся в процессе хлорирования, вообще говоря, могло бы служить причиной снижения D , поскольку, как было показано в работе [4], малые добавки пластификаторов (в том числе олигомеров ВТМС) уменьшают коэффициенты диффузии и проницаемости. Однако, как уже было сказано, все изученные образцы хлорированного ПВТМС являются достаточно высокомолекулярными, т. е. не происходит заметного образования олигомеров.

Характер изменения D и P в результате хлорирования ПВТМС интересно сопоставить с изменением свойств переноса других углеводородных полимеров при введении хлора. Коэффициенты диффузии и проницаемости поливинилхлорида [5] на 2–2,5 порядка ниже, чем у аморфного полиэтилена [6]. Между тем введение значительного количества хлора в ПВТМС (около 3 атомов Cl на 4 звена) вызывает понижение коэффициентов диффузии всего в 2 раза. Столь небольшое влияние хлорирования в случае ПВТМС, очевидно, связано с особенностями структуры исходного и хлорированного полимера и влиянием этих особенностей на механизм проницаемости этих полимеров.

Прежде всего следовало проверить, не уменьшается ли в результате хлорирования характерная для исходного ПВТМС высокая доля неравновесного свободного объема [7]. С этой целью при помощи градиентной колонки вода – ацетон, а также этиленгликоль – ацетон были измерены плотности образцов хлорированного ПВТМС. Кроме того, путем определе-

ния объема и веса изученных мембран были определены «геометрические» плотности, значения которых ближе соответствуют «дилатометрическим» плотностям, используемым для определения мольных объемов. Полученные значения ρ были сопоставлены с величинами, которые можно вычислить на основе рассчитанных методом групповых вкладов [8] значений мольных объемов полимеров. Результаты приведены в табл. 2, где V_{rp} обозначает расчетный мольный объем полимера, а ρ_{rp} и ρ_a — расчетную и найденную экспериментально плотность образца (V_{rp} для атома кремния в ПВТМС взят из работы [7]).

Как видно из табл. 2, отношение ρ_a/ρ_{rp} , которое должно характеризовать плотность упаковки, не возрастает при увеличении степени хлорирования n . Это позволяет исключить снижение неравновесного свободного объема как причину уменьшения коэффициентов диффузии. Можно полагать, что при относительно высокой степени хлорирования ПВТМС (до 78 атомов Cl на 100 атомов Si) могут усиливаться межцепные взаимодействия, что влечет за собой снижение коэффициентов диффузии.

Влияние природы пенетранта проявляется в характере уменьшения коэффициентов проницаемости. Как видно из рис. 2, при $n=78$ величины P/P_0 варьируются в более широком диапазоне, чем значения D/D_0 (от 0,19 до 0,56), а для винилхлорида эта величина практически не зависит от степени хлорирования ПВТМС. Такой характер зависимости P/P_0 от n отражает влияние природы пенетрантов на их коэффициент растворимости в полимерах с разным содержанием Cl.

С учетом того, что σ , вычисляемая косвенно через P и D , определена с большей ошибкой, чем P и D , можно отметить, что для постоянных газов (O_2 , N_2 , CH_4) и CO_2 коэффициенты растворимости при $n=78$ уменьшились в 2–2,5 раза ($\sigma/\sigma_0=0,41$ – $0,47$), для этилена — в 1,5 раза ($\sigma/\sigma_0=0,62$), а для C_2H_2 , SO_2 и CH_3Cl они изменились очень мало ($\sigma/\sigma_0=0,90$ – $0,92$).

Сравнительно слабое снижение σ для полярных (SO_2 , CH_3Cl) и поляризуемых (C_2H_2 , C_2H_4) пенетрантов, а также вероятное возрастание σ для CH_3Cl качественно можно объяснить на основе теории Хансена [9], согласно которой параметр растворимости Гильдебранда δ , определяющий взаимную растворимость полимера (неэлектролита) и низкомолекулярного вещества, может быть представлен в виде суммы членов, характеризующих взаимодействия полимер — пенетрант, обусловленные дисперсионными силами δ_d , полярными и индукционными эффектами δ_p и образованием водородных связей (δ_h). В рассмотренных системах, по-видимому, существенны члены δ_d и δ_p . Уменьшение растворимости небольших неполярных молекул в хлорированном ПВТМС должно быть связано с уменьшением δ_d . У полярных пенетрантов уменьшение δ_d компенсируется возрастанием δ_p , который зависит от дипольного момента молекулы пенетранта и от ее поляризумости.

Различный характер изменения со степенью хлорирования ПВТМС коэффициентов D и σ для разных газов проявляется в изменении селективности проницаемости для некоторых пар пенетрантов, которая определяется отношением коэффициентов проницаемости. Так, с изменением n от 0 до 78 это отношение для пары $SO_2 : N_2$ повышается в 1,8 раза, для пары $C_2H_2Cl : C_2H_4$ — в 2,7 раза, а для пары $CH_3Cl : CH_4$ — в 2,9 раза.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
27 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Франц. пат. 2082095, 1971.
2. Ю. П. Ямпольский, Э. Г. Новицкий, С. Г. Дургарьян, Н. С. Наметкин, Высокомолек. соед., Б20, 632, 1978.
3. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.

4. А. Л. Евсеенко, В. В. Тепляков, С. Г. Дургарьян, Н. С. Наметкин, Высокомолек. соед., Б21, 153, 1979.
5. В. Р. Tichomirov, H. B. Hopfenberg, V. Stannett, J. L. Williams, Macromolec. Chem., 118, 177, 1968.
6. A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer. Sci., 50, 393, 1961.
7. В. В. Волков, С. Г. Дургарьян, В. М. Пирятинский, Э. Г. Новицкий, Диффузионные явления в полимерах, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции, Рига, 1977, стр. 242.
8. Д. В. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976.
9. C. M. Hansen, Ind. Engng. Chem., Proc. Des. Devel., 8, 2, 1969.

GAS PERMEABILITY OF CHLORINATED POLYVINYLTRIMETHYLSILANE

*Yampol'skiy Yu. P., Krentzel' L. B., Azizov A. A., Durgar'yan S. G.,
Litmanovich A. D.*

Summary

The samples of chlorinated polyvinyltrimethylsilane with $n=4$, 5, 18 and 78 Cl atoms to 100 Si atoms have been obtained by the chlorination of polyvinyltrimethylsilane by molecular chlorine in CCl_4 solution initiated by visible light. The coefficients of a permeability (P), diffusion (D) and solubility (σ) for some gases (O_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , SO_2 , CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) were determined for various degrees of a chlorination. The rate of decrease of D with an increase of the degree of the chlorination doesn't depend on the nature of a penetrant. For simple gases P decreases in 4 times at $n=78$ while for SO_2 , CH_3Cl and $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ P significantly less depends on n due to the effect of the chlorination degree n on the solubility coefficients of polar compounds.
